

10/529180

JC06 Rec'd PCT 24 MAR 2005

DOCKET NO.: 268462US0X PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Atsuya TAKAHASHI, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP03/12407

INTERNATIONAL FILING DATE: September 29, 2003

FOR: LIQUID CURING RESIN COMPOSITION

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Japan	2002-285098	30 September 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP03/12407. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Corwin P. Umbach, Ph.D.
Registration No. 40,211

Customer Number

22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE29.09.03
24 MAR 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年 9月30日
Date of Application:

REC'D 13 NOV 2003

出願番号 特願2002-285098
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2002-285098]

WIPO

PCT

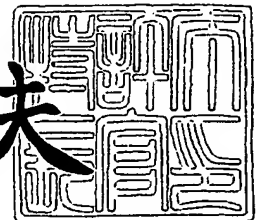
出願人 JSR株式会社
Applicant(s): 日本特殊コーティング株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年10月30日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P04461409

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 高橋 敦也

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 吉澤 純司

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 右近 正克

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 小宮 全

【特許出願人】

【識別番号】 000004178

【氏名又は名称】 ジェイエスアール株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 592109732

【氏名又は名称】 日本特殊コーティング株式会社

【代理人】

【識別番号】 110000084

【氏名又は名称】 特許業務法人アルガ特許事務所

【代表者】 有賀 三幸

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 164232

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 液状硬化性樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 次の成分 (A) 及び (B) :

(A) 数平均分子量が 1 0 0 0 0 ~ 4 0 0 0 0 であるウレタン (メタ) アクリレート 3 0 ~ 7 0 重量%、

(B) ホモポリマーのガラス転移温度が 6 0 ℃ 以上であるエチレン性不飽和モノマー 3 0 ~ 6 0 重量%

を含有する液状硬化性樹脂組成物。

【請求項 2】 さらに、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシランを含有する請求項 1 に記載の液状硬化性樹脂組成物。

【請求項 3】 (B) 成分のうち少なくとも 1 種が、アクリロイルモルフォリン、ジメチルアクリルアミド、N-ビニルピロリドン及びN-ビニルカプロラクタムよりなる群から選ばれる化合物である請求項 1 又は 2 に記載の液状硬化性樹脂組成物。

【請求項 4】 粘・接着剤用である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の液状硬化性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、液状硬化性樹脂組成物に関し、詳細にはガラス、プラスチック基板、特にスチレン-メタクリル酸メチル共重合体 (MS) やポリエチレンテレフタレート (PET) フィルムに対し優れた接着性を有し、かつ耐熱性、耐水性及び成形加工性に優れるため、各種建装材料、包装材料、印刷材料、表示材料、電気電子部品材料、光学部品材料、液晶パネル等の分野において粘・接着剤として有用な液状硬化性組成物に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

一般に液状硬化性粘・接着剤は、包装材料、ラベル等の表示材料、電子部品、

精密機器、建設材料等様々な分野において広く利用されている。近年では製造工程の高速化、生産性向上の目的で、従来の熱硬化タイプにかわり、紫外線、電子線で硬化する活性エネルギー線硬化タイプの液状硬化性粘・接着剤も広く利用されている。このように利用分野の拡大とその利用目的に対する要求の高性能化が進むにつれ、活性エネルギー線硬化タイプの液状硬化性粘・接着剤についても、高性能化要求が強くなっている。

【0003】

例えば、PETフィルムのラミネート用接着剤においては高接着力に加えて高い耐熱性が要求されている。

【0004】

このような液状硬化性粘・接着剤組成物に要求される物性等は次の如くである。

【0005】

- (1) 常温で液状であって作業性が高いこと。
- (2) 硬化が速く生産性が良好であること。
- (3) 十分な強度、柔軟性を有すること。
- (4) 広い範囲の温度変化に伴う物性変化が少ないこと。
- (5) 耐熱性に優れていること。
- (6) 酸、アルカリなどの薬品に対する耐性が優れていること。
- (7) 耐水性が優れていること。
- (8) 耐光性が優れていること。
- (9) 耐油性が優れていること。
- (10) 基材に対して高い接着性が有ること（特にMS、PVC、PET、ポリカーボネート、ガラスに対し高い接着性を有すること）。

【0006】

これに対し、(a) 数平均分子量の小さい(5000～15000)ウレタン(メタ)アクリレート、(b) アクリロイルモルフォリン、ジメチルアクリルアミド、ジエチルアクリルアミド及びジイソプロピルアクリルアミドから選ばれる化合物及び(c) フェノキシポリエチレングリコール(PEG=1～5)アクリ

レートを含む液状硬化性粘・接着剤組成物がPVCやPETに対して優れた接着性を有することが報告されている（特許文献1参照）。

【0007】

また、(A) ウレタン（メタ）アクリレート、(B)メルカプト基を有するシラン化合物、(C)光重合開始剤、(D)アミノ基を有するエチレン性不飽和モノマー及び(E)（メタ）アクリレート化合物を含む光硬化性樹脂組成物が、光ファイバユニットのテンションメンバとして用いられる銅被覆された銅線に対する被覆層として有用であることが報告されている（特許文献2参照）。

【0008】

【特許文献1】

特開平7-310067号公報

【特許文献2】

特開2000-198824号公報

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、これらいずれの組成物も接着力が十分でなく、特にPET-PETだけでなく汎用のMS-PETに対する接着力は十分でなかった。また、耐熱性も十分ではなかった。

従って、本発明の目的はPET-PET、MS-PET等に対する優れた接着性、優れた加工性、耐熱性、耐水性を有し、かつ高速硬化性を有する液状硬化性樹脂組成物を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】

かかる実状に鑑み本発明者らは鋭意研究を行った結果、数平均分子量が10000～40000のウレタン（メタ）アクリレートと、30～60重量%という多量のエチレン性不飽和モノマーを組み合わせた下記の組成物が上記条件を満たし、接着性、耐熱性、耐水性及び成形加工性に優れ、各種材料の粘・接着剤、特にMSやPETフィルム等のラミネート用接着剤として有用であることを見出し本発明を完成した。

【0011】

すなわち本発明は、次の成分（A）及び（B）：

（A）数平均分子量が10000～40000であるウレタン（メタ）アクリレート 30～70重量%、

（B）ホモポリマーのガラス転移温度が60℃以上であるエチレン性不飽和モノマー 30～60重量%

を含有する液状硬化性樹脂組成物を提供するものである。

【0012】

【発明の実施の形態】

本発明で用いられる（A）成分は、数平均分子量が10000～40000のウレタン（メタ）アクリレート化合物である。（A）成分は、ポリオール化合物、ポリイソシアネート化合物及び水酸基含有（メタ）アクリレート化合物を反応させることにより製造される。

【0013】

具体的には、ポリイソシアネート化合物のイソシアネート基をポリオール化合物の水酸基及び水酸基含有（メタ）アクリレート化合物の水酸基とそれぞれ反応させることにより製造される。この方法としては、例えば次の4つの製法が挙げられる。

製法1：ポリオール化合物、ポリイソシアネート化合物及び水酸基含有（メタ）アクリレート化合物を一括に仕込んで反応させる方法。

製法2：ポリオール化合物及びポリイソシアネート化合物を反応させ、次いで水酸基含有（メタ）アクリレート化合物を反応させる方法。

製法3：ポリイソシアネート化合物及び水酸基含有（メタ）アクリレート化合物を反応させ、次いでポリオール化合物を反応させる方法。

製法4：ポリイソシアネート化合物及び水酸基含有（メタ）アクリレート化合物を反応させ、次いでポリオール化合物を反応させ、最後にまた水酸基含有（メタ）アクリレート化合物を反応させる方法。

【0014】

本発明の（A）成分の原料となるポリオールとしては芳香族ポリエーテルポリ

オール、脂肪族ポリエーテルポリオール、脂環族ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリカプロラクトンポリオール等が挙げられる。

【0015】

このうち、芳香族ポリエーテルポリオールとしては、例えば、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加ジオール、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加ジオール、ビスフェノールAのブチレンオキサイド付加ジオール、ビスフェノールFのエチレンオキサイド付加ジオール、ビスフェノールFのプロピレンオキサイド付加ジオール、ビスフェノールFのプロピレンオキサイド付加ジオール、ビスフェノールFのプロピレンオキサイド付加ジオール、ヒドロキノンのアルキレンオキサイド付加ジオール、ナフトキノンのアルキレンオキサイド付加ジオール等が挙げられる。これらの芳香族ポリエーテルポリオールは、市販品としては例えばユニオール，DA700，DA1000（以上日本油脂（株）製）等が挙げられる。

【0 0 1 6】

脂肪族ポリエーテルポリオールとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-メチルテトラヒドロフラン、置換テトラヒドロフラン、オキセタン、置換オキセタン、テトラヒドロピラン及びオキセバンから選ばれる少なくとも1種の化合物を開環（共）重合することにより得られるもの等を挙げることができる。これらの具体例としては、ポリエチレングリコール、1, 2-ポリプロピレングリコール、1, 3-ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、1, 2-ポリブチレングリコール、ポリイソブチレングリコール、プロピレンオキシドとテトラヒドロフランの共重合体ポリオール、エチレンオキシドとテトラヒドロフランの共重合体ポリオール、エチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体ポリオール、テトラヒドロフランと3-メチルテトラヒドロフランの共重合体ポリオール、エチレンオキシドと1, 2-ブチレンオキシドの共重合体ポリオール等が挙げられる。

【0 0 1 7】

脂環族ポリエーテルポリオールとしては、水添ビスフェノールAのエチレンオ

キサイド付加ジオール、水添ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加ジオール、水添ビスフェノールAのブチレンオキサイド付加ジオール、水添ビスフェノールFのエチレンオキサイド付加ジオール、水添ビスフェノールFのプロピレンオキサイド付加ジオール、水添ビスフェノールFのブチレンオキサイド付加ジオール、ジシクロペンタジエンのジメチロール化合物、トリシクロデカンジメタノール等が挙げられる。

【0018】

これらの脂肪族ポリエーテルポリオール、脂環族ポリエーテルポリオールの市販品としては例えばユニセーフDC1100、ユニセーフDC1800、ユニセーフDCB1100、ユニセーフDCB1800（以上日本油脂（株）製）；PPTG4000、PPTG2000、PPTG1000、PTG2000、PTG3000、PTG650、PTGL2000、PTGL1000（以上保土谷化学（株）製）；EXENOL4020、EXENOL3020、EXENOL2020、EXENOL1020（以上旭硝子（株）製）；PBG3000、PBG2000、PBG1000、Z3001（以上第一工業製薬（株）製）；ACCLAIM 2200、3201、4200、6300、8200（以上住化バイエルウレタン（株）製）；NPML-2002、3002、4002、8002（以上旭硝子（株）製）等が挙げられる。

【0019】

ポリエステルポリオールとしては、例えばエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、1，6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、1，4-シクロヘキサンジメタノール、3-メチル-1，5-ペンタンジオール、1，9-ノナンジオール、2-メチル-1，8-オクタンジオール等の多価アルコールとフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、マレイン酸、フマル酸、アジピン酸、セバシン酸等の多塩基酸とを反応して得られるポリエステルポリオール等を挙げることができる。市販品としてはクラポールP-2010、PMIPA、PKA-A、PKA-A2、PNA-2000等（以上（株）クラレ製）が入手できる。

【0020】

またポリカーボネートポリオールとしては、例えば1, 6-ヘキサンポリカーボネート等が挙げられ、市販品としてはDN-980、981、982、983（以上日本ポリウレタン（株）製）、PLACCCEL-CD205、CD-983、CD220（以上ダイセル化学工業（株）製）、PC-8000（米国PPG社製）等が入手できる。

【0021】

さらにポリカプロラクトンポリオールとしては、 ϵ -カプロラクトンと、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、1, 2-ポリブチレングリコール、1, 6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、1, 4-ブタンジオール等の2価のジオールとを反応させて得られるポリカプロラクトンジオール等が挙げられ、市販品としては、PLACCCEL205、205AL、212、212AL、220、220AL（以上ダイセル化学工業（株）製）等が入手できる。

【0022】

その他本発明に使用しうるポリオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、ポリ β -メチル- δ -バレロラクトン、ヒドロキシ末端ポリブタジエン、ヒドロキシ末端水添ポリブタジエン、ひまし油変性ポリオール、ポリジメチルシロキサン末端ジオール化合物、ポリジメチルシロキサンカルビトール変性ポリオール等が挙げられる。

【0023】

前記のポリオール化合物のうち、ポリプロピレングリコール、エチレンオキサイド／プロピレンオキサイド共重合ジオール、エチレンオキサイド／1, 2-ブチレンオキサイド共重合ジオール、プロピレンオキサイド／テトラヒドロフラン共重合ジオールがより好ましく、エチレンオキサイド／1, 2-ブチレンオキサイド共重合ジオールが特に好ましい。

【0024】

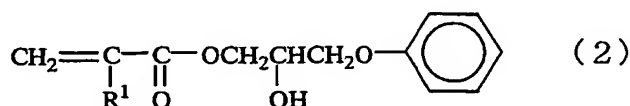
使用されるポリオール化合物の好ましい数平均分子量は、500～12000であり、さらに好ましくは1500～9000であり、最も好ましくは3500～9000である。ポリオール化合物の数平均分子量が500未満であると硬化物の常温及び低温におけるヤング率が上昇し十分な接着性が得られずジッピングを引き起こす。一方、数平均分子量が12000を超えると組成物の粘度が上昇し、基材に組成物を被覆する際の塗工性が悪化するので好ましくない。

【0025】

(A) 成分の原料の一つである水酸基含有（メタ）アクリレート化合物としては、例えば2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェニルオキシプロピル（メタ）アクリレート、1,4-ブタンジオールモノ（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシアルキル（メタ）アクリロイルホスフェート、4-ヒドロキシシクロヘキシル（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサンジオールモノ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールモノ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタンジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、あるいは下記構造式（1）又は（2）。

【0026】

【化1】



【0027】

（式（1）、（2）中、R¹は水素原子又はメチル基を示し、mは1～15の数を示す。）

【0028】

で表される（メタ）アクリレート等が挙げられる。さらにアルキルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、グリシジル（メタ）アクリレート等のグリシジル基含有化合物と（メタ）アクリル酸との付加反応により得られる化合物も挙げられる。これらの水酸基含有（メタ）アクリレート化合物のうち、特に2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等が好ましい。

【0029】

ポリイソシアネート化合物としては、例えば2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、1, 3-キシリレンジイソシアネート、1, 4-キシリレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3, 3'-ジメチルフェニレンジイソシアネート、4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサレンジイソシアネート、イソフロレンジイソシアネート、メチレンビス（4-シクロヘキシルイソシアネート）、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1, 4-ヘキサメチレンジイソシアネート、ビス（2-イソシアネートエチル）フマレート、6-イソプロピル-1, 3-フェニルジイソシアネート、4-ジフェニルプロパンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート等ポリイソシアネート化合物が挙げられ、水添キシリレンジイソシアネート、イソフロレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等が好ましい。これらポリイソシアネート化合物は単独でも2種以上を併用してもよい。

【0030】

このようにして得られる本発明の（A）成分であるウレタン（メタ）アクリレート化合物の分子量は数平均分子量で10000～40000である。ウレタン（メタ）アクリレート化合物の数平均分子量が10000未満であると所望の接

着力が得られない。ウレタン（メタ）アクリレート化合物の数平均分子量が40000を超えると組成物の粘度が高くなり過ぎ、好ましくない。

【0031】

本発明の成分（A）であるウレタン（メタ）アクリレート化合物は本発明の組成物中に30～70重量%、特に45～70重量%の範囲で配合するのが、組成物の塗工性、硬化させた後の粘・接着剤の接着特性、加工性、柔軟性、長期信頼性の点で好ましい。

【0032】

本発明で使用される（B）成分は、ホモポリマーのガラス転移温度が60℃以上のエチレン性不飽和モノマーである。（B）成分の具体例としては、アクリロイルモルフォリン、ジメチルアクリルアミド、ジエチルアクリルアミド、ジイソプロピルアクリルアミド、イソボルニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルアクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ジシクロペンタジエニル（メタ）アクリレート、トリシクロデカニル（メタ）アクリレート、ジアセトンアクリルアミド、イソブトキシメチル（メタ）アクリルアミド、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、3-ヒドロキシシクロヘキシルアクリレート、2-アクリロイルシクロヘキシルコハク酸等を挙げることができる。これらの中でも、アクリロイルモルフォリン、ジメチルアクリルアミド、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタムが好ましい。（B）成分は、一種を用いても良いし、2種以上を併用することもできる。

【0033】

また、（B）成分の中でもイソボルニルアクリレート、ジシクロペンテニルアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、ジシクロペンタニルオキシエチルアクリレートは、本発明の硬化物の耐水性を向上させる利点を有する。また、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタムは本発明の組成物の硬化性を向上させる利点を有する。よって、これらの（B）成分を適宜2種以上組み合わせて配合することにより、より好ましい物性を得ることができる。特に好ましい組

み合せは、アクリロイルモルフォリン、ジメチルアクリルアミド、N-ビニルピロリドン及びN-ビニルカプロラクタムから選ばれる1種又は2種以上と、イソボルニルアクリレート、ジシクロペンテニルアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート及びジシクロペンタニルオキシエチルアクリレートから選ばれる1種又は2種以上の組み合わせである。

【0034】

(B)成分の市販品としてはACMO、DMAA（以上興人（株）製）、ニューフロンティアIBA（第一工業製薬（株）製）；IBXA（大阪有機化学（株）製）；FA511A、FA512A、FA513A（以上、日立化成（株）製）；ライトエステルM、E、CH、TB、IB-X、IB-XA（以上共栄社化学（株）製）；アロニックス M150、M156、TO1315、TO1316（以上東亜合成（株）製）；FA544A、512M、512MT、513M（以上日立化成（株）製）等が挙げられる。

【0035】

(B)成分の組成物中の配合量は30～60重量%とすることが必要であり、特に40～60重量%が好ましい。(B)成分の配合量が30重量%未満であると、所望の接着力が得られないことがあり、配合量が60重量%を超えると所望の接着力が得られないと共に耐水性が低下することがあり好ましくない。

【0036】

本発明においては上記必須成分(A)、(B)の他に必要により以下の様な単官能、多官能重合性モノマーも併用することができる。

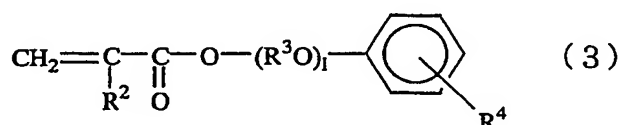
【0037】

単官能モノマーとしては、例えばベンジル（メタ）アクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート等のn-アルキル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート等のイソアルキル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシルカルビトール（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（メタ）

アクリレート、ポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、2-アクリロイルオキシエチルコハク酸、プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、アミル（メタ）アクリレート、t-ブチル（メタ）アクリレート、ペンチル（メタ）アクリレート、イソアミル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、ヘプチル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、ウンデシル（メタ）アクリレート、オクタデシル（メタ）アクリレート、ステアシル（メタ）アクリレート、ブトキシエチル（メタ）アクリレート、エトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、シクロヘキシルアクリレート、エトキシエチル（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、ボルニル（メタ）アクリレート、t-オクチル（メタ）アクリルアミド、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、7-アミノ-3, 7-ジメチルオクチル（メタ）アクリレートその他、下記の式（3）、（4）で表される（メタ）アクリレート化合物等を挙げることができる。

【0038】

【化2】

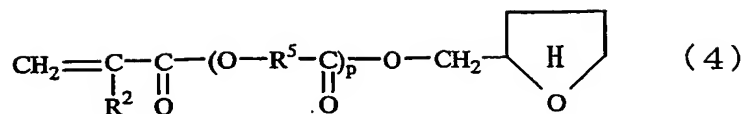


【0039】

〔式中、R²は水素原子又はメチル基を示し、R³は炭素数2～6、好ましくは2～4のアルキレン基を示し、R⁴は炭素数1～12、好ましくは1～9のアルキル基を示し、lは0～12、好ましくは1～8である。〕

【0040】

【化3】



【0041】

〔式中、 R^2 は前記のとおりであり、 R^5 は炭素数2～8、好ましくは2～5のアルキレン基を示し、 p は1～8、好ましくは1～4の数を示す。〕

【0042】

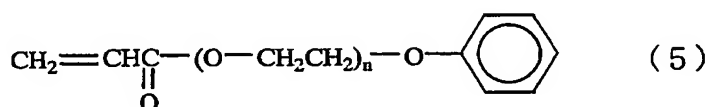
これらの式(3)及び(4)で示される化合物のうち市販品としては、AIB、2-MTA、ビスコート#158、#3700(以上、大阪有機化学(株)製)、L-A、PO-A、P-200A、HOA-MS(以上、共栄社化学(株)製)、アロニックスM111、M113、M114、M117、M120(以上、東亜合成化学(株)製)、KAYARAD TC110S、R629、R644(以上、日本化薬(株)製)、SARTOMER 506(ソマール製)、等が挙げられる。

【0043】

なお、単官能モノマーには、下記一般式(5)

【0044】

【化4】



【0045】

(式中、 n は1～5の整数を示す。)

で表されるアクリレート化合物を含まない方が望ましい。

【0046】

また、多官能モノマー成分としては、例えばトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アク

リレート等のポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリオキシエチル(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルに(メタ)アクリレートを付加させたエポキシ(メタ)アクリレート等が挙げられる。市販品としては、ユピマーUV、SA1002、SA2007(以上、三菱油化(株)製)、ビスコート#700(大阪有機化学(株)製)、KAYARAD R-604、DPCA-20、30、60、120、HX-620、D-310、330(以上、日本化薬(株)製)、アロニックスM-210、215、315、325(以上、東亜合成化学工業(株)製)等が挙げられる。

【0047】

これらの(A)、(B)成分以外の単官能、多官能重合性モノマーの配合量は、接着力等の観点から、好ましくは組成物中0~70重量%であり、さらに好ましくは0~40重量%である。

【0048】

さらに、本発明の液状硬化性樹脂組成物には、シラン化合物を含有させることにより、基材に対する接着性を向上させることができる。シラン化合物としては、特に限定されないが、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシランが好ましい。シラン化合物は、本発明の組成物中、0.1~5重量%配合することが好ましい。

【0049】

本発明の液状硬化性樹脂組成物は、放射線で硬化させることができる。ここで、放射線とは、可視光、紫外線、電子線、X線等活性エネルギー線等をいう。紫外線で硬化させる場合には、紫外線感応型光重合開始剤を用いることが好ましい。紫外線感応型光重合開始剤としては、例えば1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、キサントン

、フルオレノン、ベンズアルデヒド、フルオレン、アントラキノン、トリフェニルアミン、カルバゾール、3-メチルアセトフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、ミヒラーケトン、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、チオキサントン、ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノープロパン-1-オン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド等が挙げられる。また、市販品としてはIRUGACURE 184、651、500、907、CG1369、CG24-61（以上、チバガイギー（株）製）、Lucirine LR8728（BASF（株））、Darocure 1116、1173（以上、メルク（株）製）、ユベクリルP36（UCB（株）製）等を挙げることができる。

【0050】

また、可視光で硬化させる場合にはカンファーキノン等の可視光増感型光重合開始剤を用いることが好ましい。

【0051】

その他増感作用を有する添加剤を加えて光重合の感度を向上することもできる。その光増感剤としては、トリエチルアミン、ジエチルアミン、N-メチルジエタノールアミン、エタノールアミン、4-ジメチルアミノ安息香酸、4-ジメチルアミノ安息香酸メチル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル等があり、市販品としてはユベクリルP102、103、104、105（以上、UCB（株）製）等が挙げられる。これらの光重合開始剤は、組成物中に0.1～10重量%配合することが好ましい。

【0052】

本発明の液状硬化性樹脂組成物は前記各成分を常法により混合して製造することができる。このようにして調製される本発明の組成物の粘度は、通常100～

20000 cps/25℃、好ましくは200～10000 cps/25℃である。

【0053】

本発明の液状硬化性樹脂組成物は優れた接着性を有し、耐熱性、耐水性に優れ、かつ成形加工性にも優れることから、粘・接着剤用組成物として有用である。特にガラス、プラスチック基板、特にMS板やPETフィルムに対し優れた接着性を有するので塩ビシート等の基材にMS板やPETフィルムをラミネートするのに適しているが、それだけでなく各種、建装材料、包装材料、印刷材料、表示材料、電気電子部品材料、光学部品材料、液晶パネル等の分野においても有用なものである。

【0054】

【実施例】

以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、以下において「部」と記述してあるのは「重量部」を意味する。

【0055】

ウレタンアクリレート合成例1

攪拌機を備えた反応容器に、トリレンジイソシアネート696 g、数平均分子量4000のポリプロピレングリコール12,000 g及び重合禁止剤として2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール3.1 gを仕込んだ。これを15℃まで氷水浴で冷却し、これにジブチル錫ジラウレート10.3 gを添加して反応を開始し、温度30～40℃に保ちながら2時間反応させた。その後これにヒドロキシエチルアクリレート232 gを添加し、温度を50～60℃で5時間攪拌を継続した後、反応を終了させ数平均分子量が12928のウレタンアクリレート〔A1〕を得た。

【0056】

ウレタンアクリレート合成例2及び比較合成例1～3

前記合成例1の各成分量を変更した他は、合成例1と同様にして、それぞれウレタンアクリレートを調製した。各成分量を得られたウレタンアクリレートの分子量を、表1に示す。なお、表中の各成分量の単位は、gである。

【0057】

【表1】

		合成例 1	合成例 2	比較 合成例 1	比較 合成例 2	比較 合成例 3
トリレンジイソシアネート		696	1,218	348	348	522
ポリプロピレングリコール (分子量 4,000)		12,000	24,000	—	—	8,000
ポリプロピレングリコール (分子量 3,000)		—	—	3,000	—	—
ポリプロピレングリコール (分子量 2,000)		—	—	—	2,000	—
2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール		3.1	6.1	0.86	0.62	2.1
ジブチル錫ジラウレート		10.3	20.4	2.86	2.06	7.0
ヒドロキシエチルアクリレート		232	232	232	232	232
ウレタンアクリレート	分子量	12928	25450	3580	2580	8754
	名称	A1	A2	R ¹	R ²	R ³

【0058】

実施例 1～4、及び比較例 1～5

表1の配合処方にて上記ウレタンアクリレートオリゴマー、反応性希釈剤、重合開始剤を攪拌機を備えた反応容器に仕込み、攪拌温度 50～60℃で攪拌し、実施例 1～4 のサンプル、比較例 1～5 のサンプルのそれぞれを調製した。

【0059】

以上の様にして得た液状組成物を用いて、下記の様にして試験片を作成し、評価を行った。結果を表2に示す。

【0060】

1. 試験片作成

254 μ m 厚のアプリーターバーを用いて 100 μ m 厚の PET フィルム又は 3mm 厚の MS 板上に液状物を塗布した上に 100 μ m 厚の透明な PET フィルムを気泡が入らぬように貼り合わせた。これを 1.0 J/cm² の透明フィルム側

から紫外線を照射し硬化した。硬化後試験片を 2 3 ℃、相対湿度 5 0 % で 2 4 時間状態調整し、接着力評価用試験片とした。

【 0 0 6 1 】

2. 接着力の測定

2 3 ℃又は 1 0 0 ℃、相対湿度 5 0 % 環境中で、引張試験機にて上記試験片の接着力を J I S K 6 8 5 4 に準拠し、引張速度 5 0 mm / 分の条件下、P E T フィルムどうしの接着力は Tピール法で、P E T フィルムと M S 板の接着力は 1 8 0 度ピール法で各々測定した。

【 0 0 6 2 】

【表2】

	実 施 例					比 較 例				
	1	2	3	4	1	2	3	4	5	
(A) ウレタンアクリレートA1	50	—	50	50	—	50	—	—	50	
(A) ウレタンアクリレートA2	—	50	—	—	—	—	—	—	—	
ウレタンアクリレートR ¹	—	—	—	—	—	—	—	30	—	
ウレタンアクリレートR ²	—	—	—	—	50	—	—	—	—	
ウレタンアクリレートR ³	—	—	—	—	—	—	70	—	—	
(B) アクリロイルモルフオリン(ACMO)	15	15	—	15	15	—	15	15	20	
(B) N-ビニルカプロラクタム(V-CAP)	5	5	—	5	5	—	—	10	—	
(B) イソボロニルアクリレート(IBXA)	25	25	50	25	25	—	15	25	—	
ノニルフェノールEO変性(n=4)アクリレート(M113)	5	5	—	5	5	25	—	—	30	
フェノキシエチルアクリレート(PHE)	—	—	—	—	—	25	—	20	—	
1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(Irg. 651)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
Irganox 1035	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	
γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン(MERCA)	1	1	1	—	1	1	1	1	1	
PET/PET Tピール密着力(N/m)	2000	2400	700	700	600	300	150	500	1000	
23℃	120	80	170	90	5	30	10	20	80	
100℃	5000	6000	4100	3600	2800	1500	300	2400	3000	
MS/PET 180度ピール密着力(N/m)	350	210	400	210	7	100	30	50	170	
23℃										
100℃										

【0063】

表2から明らかなように本発明の成分(A)又は(B)を含まない比較例1～4は、接着力が十分でないのに対し、本発明組成物の接着力は強力であった。また、実施例1～4と比較例1～4の対比から、ウレタン(メタ)アクリレートの数平均分子量が10000未満の場合には接着力及び耐熱性が十分でないことがわかる。また、成分(B)の配合量が30～60重量%である実施例1、2、3及び4は、その配合量が20重量%である比較例5に比べてMS/PETに対する接着力が特に優れていることがわかる。さらに、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシランを含有すると接着力及び耐熱性が向上することがわかる。

【0064】

【発明の効果】

本発明の液状硬化性樹脂組成物は、優れた接着性を有し、耐熱性、耐水性に優れかつ成形加工性にも優れ、粘・接着剤用組成物として有用である。特にガラス、プラスチック基板、特にMS板やPETフィルムに対し優れた接着性を有するので塩ビシートにMS板やPETフィルムをラミネートするのに適しているが、それだけでなく各種、建装材料、包装材料、印刷材料、表示材料、電気電子部品材料、光学部品材料、液晶パネル等の分野においても有用なものである。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 P E T - P E T、M S - P E T等に対する優れた接着性、優れた加工性、耐熱性、耐水性を有し、かつ高速硬化性を有する液状硬化性樹脂組成物の提供。

【解決手段】 次の成分 (A) 及び (B) :

(A) 数平均分子量が 1 0 0 0 0 ~ 4 0 0 0 0 であるウレタン (メタ) アクリレート 3 0 ~ 7 0 重量%、

(B) ホモポリマーのガラス転移温度が 6 0 ℃ 以上であるエチレン性不飽和モノマー 3 0 ~ 6 0 重量%

を含有する液状硬化性樹脂組成物。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-285098
受付番号	50201462428
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0090
作成日	平成14年10月 1日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年 9月30日

次頁無

特願 2002-285098

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004178]

1. 変更年月日 1997年12月10日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都中央区築地2丁目11番24号
氏 名 ジェイエスアール株式会社
2. 変更年月日 2003年 5月 6日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都中央区築地五丁目6番10号
氏 名 ジェイエスアール株式会社
3. 変更年月日 2003年 9月 1日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都中央区築地五丁目6番10号
氏 名 J S R 株式会社

特願 2002-285098

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[592109732]

1. 変更年月日

1992年 3月30日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区築地2丁目11番24号

氏 名

日本特殊コーティング株式会社

2. 変更年月日

2001年 5月10日

[変更理由]

住所変更

住 所

茨城県新治郡新治村大字沢辺57番地1

氏 名

日本特殊コーティング株式会社